

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

BSKB
(203)205-8002
0171-1066P
New
OKUDA et al.
2/26/04
1061

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 6月30日

出願番号
Application Number: 特願2003-186205

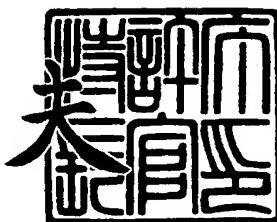
[ST. 10/C]: [JP2003-186205]

出願人
Applicant(s): 日信化学工業株式会社

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

2003年 8月15日

今井康



【書類名】 特許願

【整理番号】 15266

【提出日】 平成15年 6月30日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C09D183/04

【発明者】

【住所又は居所】 福井県武生市北府2丁目17番33号 日信化学工業株式会社内

【氏名】 奥田 治和

【発明者】

【住所又は居所】 福井県武生市北府2丁目17番33号 日信化学工業株式会社内

【氏名】 畠中 政英

【特許出願人】

【識別番号】 000226666

【氏名又は名称】 日信化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

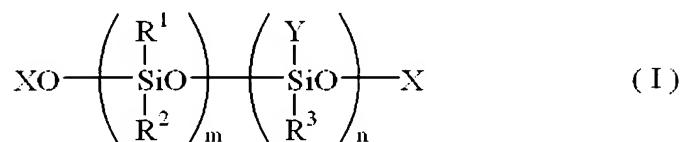
【書類名】 明細書

【発明の名称】 建材用エマルジョン組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 下記一般式 (I)

【化1】

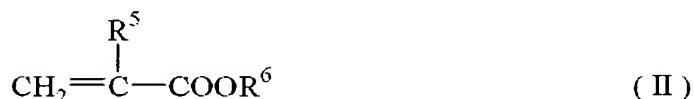


[式中、R¹、R²、R³はそれぞれ炭素数1～20の1価の炭化水素基又は1価のハロゲン化炭化水素基であり、Yはラジカル反応性基又はSH基を含む有機基であり、Xは水素原子、1価の低級アルキル基又は式R¹R²R⁴S_iで示される基(R⁴はR¹又はYであり、R¹、R²、Yは前記と同じである)であり、mは1～10,000の整数、nは1以上の整数である。]

で表されるオルガノポリシロキサンの1種又は2種以上：5～95重量部の水中油型エマルジョンに、

(2) 下記一般式 (II)

【化2】



(式中、R⁵は水素原子又はメチル基、R⁶は炭素数1～18のアルキル基又はアルコキシ置換アルキル基である。)

で表されるアクリル系単量体及びメタクリル系単量体から選択される1種又は2種以上の単量体を(2)成分全量の70重量%以上含む単量体又は混合単量体：95～5重量部

を添加して前記オルガノポリシロキサンに(2)成分を乳化グラフト共重合させてなるグラフト共重合エマルジョンを主剤とする建材用エマルジョン組成物。

【請求項2】 (2) 成分が、

(イ) 下記一般式 (II)

【化3】



(式中、R⁵は水素原子又はメチル基、R⁶は炭素数1～18のアルキル基又はアルコキシ置換アルキル基である。)

で表されるアクリル系单量体及びメタクリル系单量体から選択される1種又は2種以上の单量体 70～98重量%

(ロ) エチレン性不飽和アミド、エチレン性不飽和アミドのアルキロール又はアルコキシアルキル置換化合物、オキシラン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基、磷酸基、ポリアルキレンオキシド基又は第4級アンモニウム塩基含有エチレン性不飽和单量体、多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸との完全エステル、アリルアクリレート、アリルメタクリレート及びジビニルベンゼンの群から選択される1種又は2種以上の多官能性单量体

2～10重量%

(ハ) 上記(イ)及び(ロ)成分以外のエチレン性不飽和单量体

0～20重量%

からなる混合单量体である請求項1に記載の建材用エマルジョン組成物。

【請求項3】 (2) 成分である单量体又は混合单量体のポリマー化物のガラス転移点が0℃以下である請求項1又は2に記載の建材用エマルジョン組成物。

【請求項4】 更に、架橋剤として1分子中に少なくとも3個のけい素原子に結合した水素原子を含有する液状オルガノポリシロキサン、及び架橋反応用触媒を配合してなる請求項1、2又は3に記載の建材用エマルジョン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、オルガノポリシロキサンに(メタ)アクリル系单量体又はこれを主体とする混合单量体成分を乳化グラフト共重合させたグラフト共重合エマルジョンを含有する建材用エマルジョン組成物に関するものであり、特には、弾性及び

柔軟性に富み、耐候性、耐水性、撥水性、密着性、耐熱性に優れた被膜を形成し、長期間に亘ってその性能を保持する建材用エマルジョン組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、環境汚染、安全な作業環境の確保の観点から、塗料あるいはコーティング剤の分野では有機溶剤から水系へと分散媒の変更が求められている。この要求に基づき、アクリル樹脂系に代表されるラジカル重合性ビニルモノマーを乳化重合したエマルジョンは、優れた被膜を形成し、塗料、コーティング剤の基本材料として幅広く採用されているが、本質的に耐水性及び耐候性が不足するという欠点を有している。

【0003】

そこで、これらの欠点を改良する目的で種々の試みがなされている。例えば、ビニル重合性官能基含有アルコキシランをラジカル重合性ビニルモノマーと共に乳化重合してエマルジョンを作製する方法（特開昭61-9463号、特開平8-27347号公報（特許文献1、2））が提案されている。また、アルコキシラン化合物あるいはその部分加水分解・縮合物を、各種界面活性剤を用いて乳化し水性エマルジョンとする方法（特開昭58-213046号、特開昭62-197369号、特開平3-115485号公報（特許文献3～5））や、更に重合性ビニルモノマーを乳化重合したエマルジョンを混合した系（特開平6-344665号公報（特許文献6））も提案されている。

【0004】

しかし、前者の場合、ビニル重合性官能基含有アルコキシランをラジカル重合性ビニルモノマーと共に乳化重合しており、アルコキシ基の加水分解も抑制・保存されるが、被膜中にシリコーン樹脂成分を大量に含有させることは難しく、そのため、耐候性等の特性を向上させることはできず、外装用途を考えた場合、満足できる水準ではない。また、後者の場合は、活性なアルコキシ基が経時で加水分解し易いため、有機溶剤であるアルコールが系内に副生し、加えて重合度が経時で変化するため、良好な被膜特性が得られない。

【0005】

以上の様に、従来公知の各方法では満足しうる被膜性能は得られず、弾性及び柔軟性に富み、耐候性、耐水性、撥水性、密着性、耐熱性に優れた被膜を形成し、長期間に亘ってその性能を保持する建材用エマルジョン組成物の開発が望まれていた。

【0006】**【特許文献1】**

特開昭61-9463号公報

【特許文献2】

特開平8-27347号公報

【特許文献3】

特開昭58-213046号公報

【特許文献4】

特開昭62-197369号公報

【特許文献5】

特開平3-115485号公報

【特許文献6】

特開平6-344665号公報

【0007】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記事情を改善するためになされたもので、弾性及び柔軟性に富み、耐候性、耐水性、撥水性、密着性、耐熱性に優れた被膜を形成し、長期間に亘ってその性能を保持する建材用エマルジョン組成物を提供することを目的とする。

【0008】**【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】**

本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、ラジカル反応性基及び／又はSH基を含む有機基を有するオルガノポリシロキサンのエマルジョンと、アクリル系及び／又はメタクリル系单量体又はこれを主体とする混合

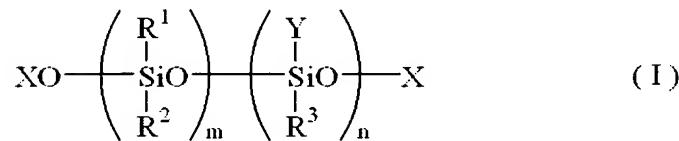
単量体との混合物を用い、前記オルガノポリシロキサンに前記単量体又は混合単量体を乳化グラフト重合して得られたグラフト共重合エマルジョンを主剤とする組成物が、建材用途として使用した場合、弾性及び柔軟性に富む被膜を形成し、耐候性、耐水性、撥水性、密着性、耐熱性を付与することができ、更に、長期間に亘ってこれらの性能を保持し得るものであり、このエマルジョン組成物を用いることにより、上述した従来の問題点を解決し得ることを知見し、本発明をなすに至った。

【0009】

従って、本発明は、

(1) 下記一般式 (I)

【化4】



〔式中、R¹、R²、R³はそれぞれ炭素数1～20の1価の炭化水素基又は1価のハロゲン化炭化水素基であり、Yはラジカル反応性基又はSH基を含む有機基であり、Xは水素原子、1価の低級アルキル基又は式R¹R²R⁴Siで示される基(R⁴はR¹又はYであり、R¹、R²、Yは前記と同じである)であり、mは1～10、000の整数、nは1以上の整数である。〕

で表されるオルガノポリシロキサンの1種又は2種以上：5～95重量部の水中油型エマルジョンに、

(2) 下記一般式 (II)

【化5】



〔式中、R⁵は水素原子又はメチル基、R⁶は炭素数1～18のアルキル基又はアルコキシ置換アルキル基である。〕

で表されるアクリル系単量体及びメタクリル系単量体から選択される1種又は2種以上の単量体を(2)成分全量の70重量%以上含む単量体又は混合単量体：

95～5重量部

を添加して前記オルガノポリシロキサンに（2）成分を乳化グラフト共重合させてなるグラフト共重合エマルジョンを主剤とする建材用エマルジョン組成物を提供する。

【0010】

この場合、（2）成分である単量体又は混合単量体のポリマー化物のガラス転移点が0℃以下であることが好ましい。

【0011】

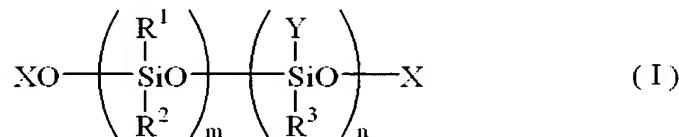
また、上記組成物に、架橋剤として1分子中に少なくとも3個のけい素原子に結合した水素原子を含有する液状オルガノポリシロキサン、及び架橋反応用触媒を配合することが好ましい。

【0012】

以下、本発明について更に詳しく説明する。

本発明の建材用エマルジョン組成物に用いる（1）成分のオルガノポリシロキサンは、下記一般式（1）で表されるものである。

【化6】



【0013】

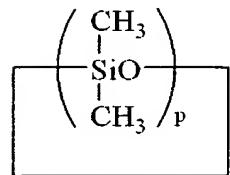
上記式（I）中、R¹、R²、R³はそれぞれメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基等の炭素数1～20、特に1～8の1価炭化水素基、又はこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部をハロゲン原子で置換した基であり、Yはγ-アクリロキシプロピル基、γ-メタクリロキシプロピル基、γ-メルカプトプロピル基、ビニル基、アリル基等のラジカル反応性基又はSH基含有有機基であり、XはR¹R²R⁴Siで示されるトリオルガノシリル基（R⁴はR¹又はYであり、R¹、R²、Yは前記と同じ）、水素原子、又はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の好ましくは炭素数1～5の低級アルキル基であ

る。また、mは1～10, 000の整数であり、nは1以上の整数であり、好ましくは $500 \leq m \leq 8,000$ 、 $1 \leq n \leq 500$ の範囲の整数であり、更に好ましくは $2,000 \leq m \leq 8,000$ 、 $5 \leq n \leq 200$ の範囲の整数である。

【0014】

一般式（I）で示されるオルガノポリシロキサンの原料としては、下記式

【化7】

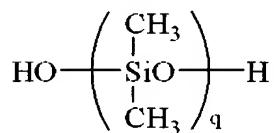


（式中、pは3～6の整数）

で示される環状オルガノポリシロキサン、下記式

【0015】

【化8】

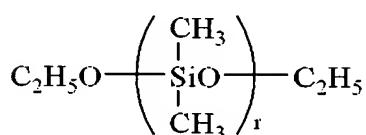
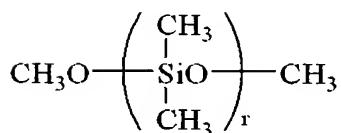


（式中、qは正の整数）

で示される分子鎖両末端が水酸基で封鎖された液状ジメチルポリシロキサン、下記式

【0016】

【化9】

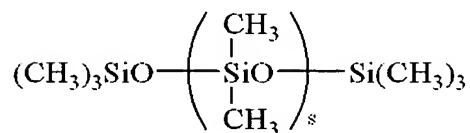


（式中、rは正の整数）

で例示される分子鎖両末端がアルコキシ基で封鎖された液状ジメチルポリシロキサン、及び下記式

【0017】

【化10】



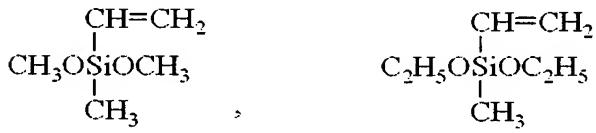
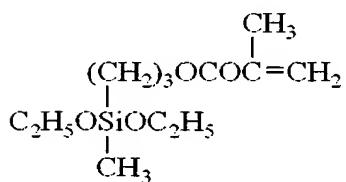
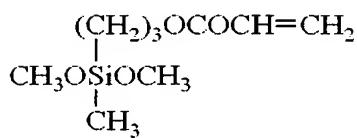
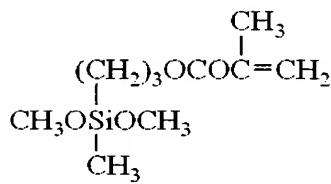
(式中、sは0又は正の整数)

で示される分子鎖両末端がトリメチルシリル基で封鎖されたジメチルポリシロキサン等が例示される。

【0018】

また、ラジカル反応性基及びSH基を導入するための原料としては、下記式

【化11】

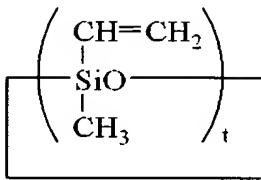
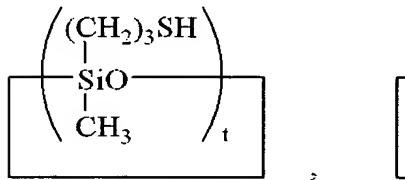
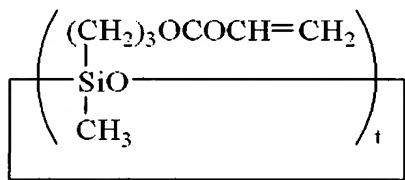
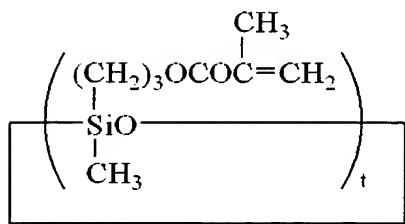


【0019】

等のシラン類及びこれらの加水分解生成物として、下記式で示されるものが例示される。

【0020】

【化12】



(式中、tは3～6の整数)

【0021】

なお、本発明の目的を妨げない程度の量であれば、3官能性であるトリアルコキシシラン及びその加水分解生成物も使用可能である。

【0022】

一般式(I)で示されるオルガノポリシロキサンの水中油型エマルジョンの製造については公知の方法に従えばよく、その一つの方法は、原料として、例えば上記したオクタメチルシクロテトラシロキサンの如き環状低分子シロキサンと、ラジカル反応性基又はSH基を含有するジアルコキシラン化合物及び／又はその加水分解物とを用い、強アルカリ性触媒あるいは強酸性触媒の存在下に重合して高分子量のオルガノポリシロキサンを得、しかる後に適当な乳化剤の存在下に水中に乳化分散することにより得られるものである。

【0023】

また、他の方法としては、原料として、例えば上記した低分子オルガノポリシリコサンと、ラジカル反応性基又はSH基を含有するジアルコキシラン及び／又はその加水分解物とを用い、スルホン酸系界面活性剤及び／又は硫酸エステル系界面活性剤の存在下に水中で乳化重合させることにより得られるものである。

【0024】

また、この乳化重合の場合、同様な原料を用い、アルキルトリメチルアンモニウムクロライドあるいはアルキルベンジルアンモニウムクロライドの如きカチオン系界面活性剤により水中に乳化分散させた後、適量の水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の強アルカリ性物質を添加して重合させることもできる。

【0025】

上記したオルガノポリシリコサンのエマルジョンの製造方法において、あらかじめ高分子量のオルガノポリシリコサンを得る場合の強アルカリ性重合触媒としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化セシウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルホスホニウムヒドロキシド等が、また、強酸性重合触媒としては、硫酸、トリフロロメタンスルホン酸等が例示され、いずれも重合終了後に中和して触媒活性をなくせば、その後の使用に供することができる。

【0026】

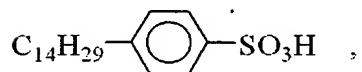
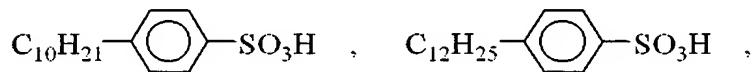
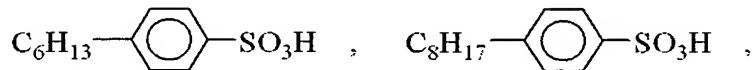
得られた高分子量のオルガノポリシリコサンを乳化するための界面活性剤としては、非イオン系の各種ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル等が、アニオン系のラウリル硫酸ソーダ、ポリオキシエチレンドデシル硫酸ソーダ等が、カチオン系のアルキルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルアンモニウムクロライド、ジアルキルジメチルアンモニウムクロライド等が例示される。

【0027】

また、乳化重合法によりオルガノポリシリコサンのエマルジョンを製造する場

合、上記したスルホン酸系界面活性剤及び硫酸エステル系界面活性剤は、乳化剤と重合触媒を兼ね備えるものであり、これには

【化13】



$C_8H_{17}(OC_2H_4)_2OSO_3H$, $C_{10}H_{21}(OC_2H_4)OSO_3H$ 、ラウリル硫酸ソーダ、ポリオキシエチレンドデシルフェニル硫酸ソーダ等が例示される。

【0028】

これらのうち、硫酸エステル塩類は、乳化終了後に陽イオン交換樹脂と接触させることで相当する酸に変り、重合触媒として機能するようになる。乳化重合終了後は、酸型となっている界面活性剤を中和して触媒活性を消失させればよい。

【0029】

また、カチオン系乳化剤としては、上記の如き第4級アンモニウム塩系を主として用い、乳化重合後は塩基型となっている界面活性剤を中和して触媒活性を消失させればよい。

【0030】

一般式(I)で示されるオルガノポリシロキサンは、その分子量が小さいと目的とする被膜の弾性及び柔軟性の付与効果が乏しいので、分子量はできるだけ大きい方が望ましい。このため、あらかじめ重合して得たオルガノポリシロキサンを乳化分散する場合、このオルガノポリシロキサンを高分子量のものとしておくことが好ましく、乳化重合による場合は、重合後に行う熟成の際の温度を低くすればオルガノポリシロキサンの分子量が大きくなるので、熟成温度を望ましくは30℃以下、より望ましくは15℃以下とし、更に熟成時間を望ましくは24～72時間、より望ましくは48～72時間とするのがよい。なお、このオルガノポリシロキサンの分子量としては、式(I)において、m+nが500～8,500、特に2,000～7,000であることが好ましい。

【0031】

次に、(2) 成分について説明すると、これは上記(1) 成分のオルガノポリシロキサンにグラフト共重合させるための重合性单量体又はその混合单量体であって、下記一般式(II)で表されるアクリル系单量体及びメタクリル系单量体から選択される1種又は2種以上の单量体を(2) 成分全量の70重量%以上含み得るものである。この場合、下記一般式(II)のアクリル系单量体及びメタクリル系单量体以外の单量体としては、下記(ロ)、(ハ) 成分を挙げることができ、(2) 成分としては、下記の(イ)～(ハ)の3成分からなるものであることが好ましい。

【0032】

(イ) 成分は下記一般式(II)で表される(メタ)アクリル系单量体〔ここで、(メタ)アクリルなる表現は、アクリル及びメタクリルの両者をまとめて表すもので、以下同様である。〕である。

【0033】

【化14】



(式中、R⁵は水素原子又はメチル基、R⁶は炭素数1～18のアルキル基又はアルコキシ置換アルキル基である。)

【0034】

上記式(II)中、R⁶は炭素数1～18、特に1～8のアルキル基又はアルコキシ置換アルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等のアルキル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、ブトキシエチル基等のアルコキシ置換アルキル基などが例示される。

【0035】

このような式(II)で表される(メタ)アクリル系单量体としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ペン

チル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート、及びメトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート等のアルコシキアルキル（メタ）アクリレートなどが例示され、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用される。

【0036】

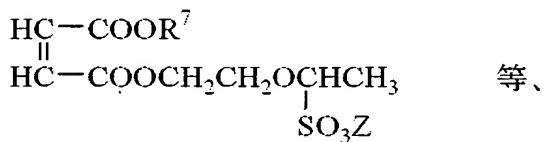
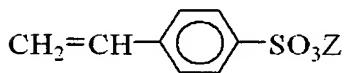
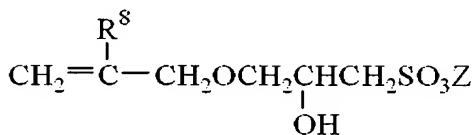
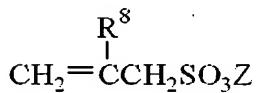
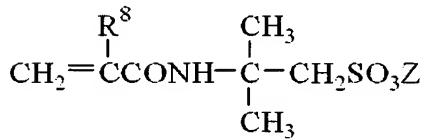
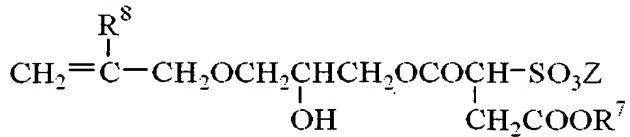
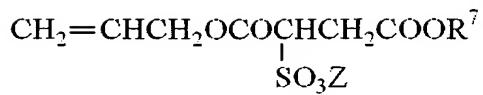
上記一般式（II）で表される单量体は、（2）成分全量の70重量%以上であり、好ましくは70～98重量%、より好ましくは80～95重量%である。式（II）で表される单量体が（2）成分全量の70重量%未満では、アクリルの特性、特に機械的強度、耐オゾン性、密着性の性能の付与が不十分となる。

【0037】

（ロ）成分は、多官能性单量体であり、エチレン性不飽和アミド、エチレン性不飽和アミドのアルキロール又はアルコキシアルキル置換化合物として、（メタ）アクリルアミド、ダイアセトン（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド等、オキシラン基含有エチレン性不飽和单量体として、グリシジル（メタ）アクリレート、グリシジルアリルエーテル等、ヒドロキシル基含有エチレン性不飽和单量体として、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等、カルボキシル基含有エチレン性不飽和单量体として、（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸等、アミノ基含有エチレン性不飽和单量体として、N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等、スルホン酸基含有エチレン性不飽和单量体として、

【0038】

【化15】

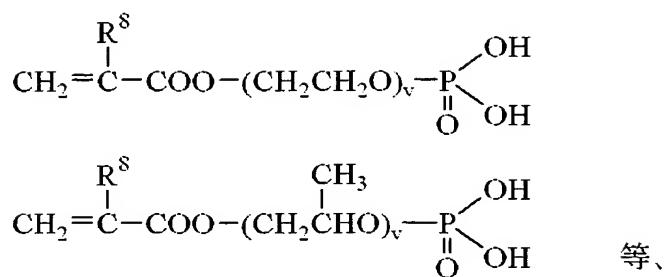


(式中、R⁷は炭素数1～18のアルキル基、R⁸は水素原子又はメチル基、ZはH, Na, K又はNH₄)

【0039】

磷酸基含有エチレン性不飽和单量体として、

【化16】

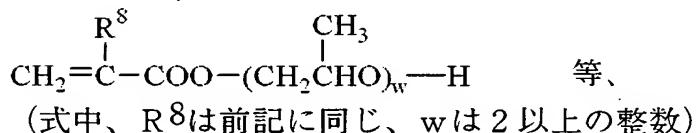
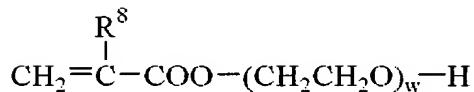


(式中、R⁸は前記に同じ、vは1以上の整数)

【0040】

ポリアルキレンオキシド基含有エチレン性不飽和单量体として、

【化17】

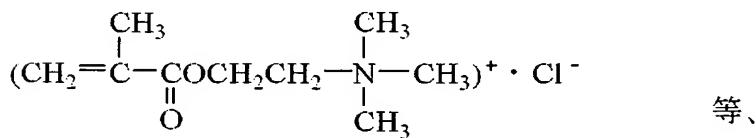
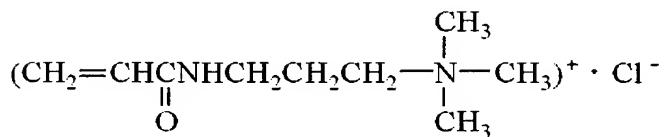


(式中、R⁸は前記に同じ、wは2以上の整数)

【0041】

第4級アンモニウム塩基含有エチレン性不飽和单量体として、

【化18】



【0042】

多価アルコールと(メタ)アクリル酸との完全エステルとして、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等、及びアリル(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン等が例示され、これらの1種を単独で又は2種以上

を組み合わせて使用することができる。

【0043】

これらの多官能性单量体は、密着性を付与する目的で使用されるものであり、使用量を増すと密着性等は向上するが、反対に被膜の弾性及び柔軟性は損なわれる。従って、多官能性单量体の使用量は、(2)成分中2～10重量%であることが好ましく、より好ましくは2～7重量%であり、10重量%を超えると弾性及び柔軟性が著しく損なわれる場合があり、2重量%未満であると密着性が損なわれ、均一な被膜が形成されない場合がある。

【0044】

(ハ) 成分は、その他のエチレン性不飽和单量体であり、これらの单量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バーサチック酸ビニルなどが例示される。

【0045】

(ハ) 成分は、必要に応じて(2)成分中好ましくは0～20重量%、より好ましくは2～15重量%の範囲で配合することができ、一般式(I I)で表される单量体や多官能性单量体だけでは発現できない密着性等が付与されるが、20重量%を超えるとアクリルの特性が損なわれる場合がある。

【0046】

本発明において、被膜に柔軟性を付与させるには、この(2)成分である单量体又は混合单量体のポリマー化物を柔らかくすればよく、これにはこの单量体又は混合单量体のポリマー化物のガラス転移点を0℃以下、好ましくは-10℃以下とすることが望ましい。従って、上記の各单量体の選択にあたっては、このガラス転移点を考慮することが望ましい。なお、本発明において、(2)成分の单量体又は混合单量体のポリマー化物のガラス転移点は、1956年発行のBull. Am. Phys. Soc. 第1巻123頁に記載のT. G. Foxの方法によって計算で求められる数値を示すものである。

【0047】

(1) 成分と(2)成分の比率については、(1)成分：(2)成分=5：9

5～95：5（重量部）であり、20：80～80：20（重量部）であることが好ましい。（1）成分が5重量部未満ではアクリル系ポリマーの欠点である粘着感が生じ、柔軟性が乏しくなり、また、（1）成分が95重量部を超えると皮膜の強靭さ、密着性、更には耐久性等が損なわれて実用的でない。

【0048】

（1）成分と（2）成分の乳化グラフト共重合は、通常のラジカル開始剤を用いて、公知の乳化重合法により行うことができる。

【0049】

ここで使用されるラジカル開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過硫酸水素水、t-ブチルハイドロパーオキサイド、アゾビスアミジノプロパンのHCl塩等の水溶性タイプ、ベンゾイルパーオキサイド、キュメンハイドロパーオキサイド、ジブチルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、クミルパーオキシネオデカノエート、クミルパーオキシオクトエート、アゾビスイソブチロニトリル等の油溶性タイプが挙げられる。必要に応じ、酸性亜硫酸ナトリウム、ロンガリット、L-アスコルビン酸、糖類、アミン類などの還元剤を併用したレドックス系も使用することができる。

【0050】

乳化剤は、（1）成分のエマルジョン中に乳化剤が含有されているので必ずしも新たに使用しなくてもよいが、重合中の凝塊発生防止やエマルジョンの安定性向上のため、必要量の乳化剤を添加することができる。ここで、使用される乳化剤としては、例えば、アルキル又はアルキルアリル硫酸塩もしくはスルホン酸塩、ジアルキルスルホカク酸塩などのアニオン性乳化剤、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルアンモニウムクロライド等のカチオン性乳化剤、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンカルボン酸エステル等のノニオン性乳化剤等を好適に使用することができる。

【0051】

本発明においては、上記主剤であるグラフト共重合エマルジョンに、架橋剤及び架橋反応用触媒を配合することが好ましい。以下に、配合される架橋剤及び架

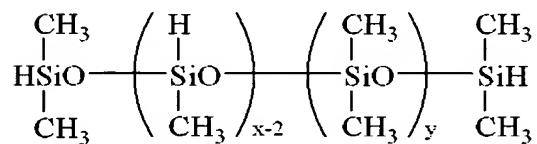
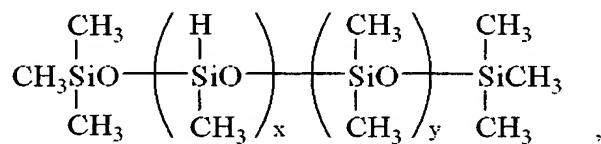
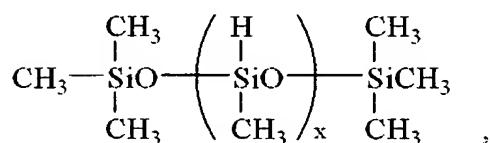
橋反応用触媒について説明する。

【0052】

架橋剤成分としては、1分子中に少なくとも3個のけい素原子に結合した水素原子を有する液状オルガノポリシロキサンを使用することが好ましく、これには下記式で示されるもの等が例示される。

【0053】

【化19】



(式中、x、yは正の整数、ただし x ≥ 3)

【0054】

また、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位及び SiO_2 単位の共重合シロキサンも使用可能であり、このものは少量の $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}$ 単位あるいは $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 単位を含んでいてもよく、トリオルガノシロキシ単位と SiO_2 単位のモル比は0.5～2.0の範囲で設定すればよい。

【0055】

なお、架橋剤の粘度は、液状であれば特に制限されるものではないが、1.0～5.00 mPa・s、特に5.0～2.50 mPa・sであることが好ましい。

【0056】

この架橋剤成分は、(1)成分であるオルガノポリシロキサンのけい素原子に結合した水酸基あるいはアルコキシ基と反応することによって架橋した被膜を形

成し、弾性及び柔軟性効果を更に高めるものである。

【0057】

架橋反応用触媒としては、ジブチル錫及びジオクチル錫の酢酸塩、オクチル酸塩、ラウリン酸塩等の有機酸塩、チタン酸エステル等が例示される。

【0058】

架橋剤の配合量は、上記（1）成分及び（2）成分の共重合物100重量部に対して0～50重量部、特に5～40重量部であることが好ましい。また、架橋反応用触媒の配合量も同様に、上記（1）成分及び（2）成分の共重合物100重量部に対して0～50重量部、特に2～25重量部であることが好ましく、架橋剤成分、架橋反応用触媒とともに、前記したような乳化剤を用いて水中に乳化分散させることにより、エマルジョンとして配合することができる。

【0059】

また、本発明の建材用エマルジョン組成物は、目的に応じて他の添加剤を加えることができる。例えば、艶消被膜を得るためにには、無水珪酸、含水珪酸等の珪酸類、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、クレー、タルク等の珪酸塩化合物、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、石膏、タルク、アルミナホワイト、合成樹脂粉末などの艶消剤を添加し、その後、ボールミル、コロイドミル、ホモミキサー、サンドミル、ディスパー等の分散機で艶消剤を分散させる。着色被膜を得るには染料、顔料などを添加すればよい。

【0060】

また、建材用エマルジョン組成物の粘度調整を必要とする場合には、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース誘導体、ザンタンガム、ポリアクリル酸ソーダ、ポリアクリルアミドなどを適当量添加すればよい。

【0061】

その他、本発明の目的を損なわない範囲で消泡剤、防腐剤、防カビ剤などを必要に応じて添加することができる。

【0062】

本発明の建材用エマルジョン組成物は、主剤であるグラフト共重合エマルジョンに、必要に応じて上記各成分を添加、混合することにより得ることができる。

【0063】

上記建材用エマルジョン組成物は、各種建材に、硬化後の膜厚が10～800μm、特に20～500μmとなるように塗工し、これを硬化することにより用いることができる。この場合、硬化条件としては、温度100～180℃、特に130～160℃で2～30分間、特に2～20分間とすることができる。

【0064】

【実施例】

次に、本発明を実施例及び比較例を示して具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、例中の部及び%はそれぞれ重量部と重量%を示す。

【0065】

【実施例1～12、比較例1～4】

〈オルガノポリシロキサンエマルジョンの調製〉

オクタメチルシクロテトラシロキサン1, 500部、メタクリロキシプロピルメチルシロキサン3.8部、及びイオン交換水1, 500部を混合し、これにラウリル硫酸ナトリウム15部、ドデシルベンゼンスルホン酸10部を添加してからホモミキサーで攪拌して乳化したのち、圧力3, 000barのホモジナイザーに2回通して安定なエマルジョンを作った。次いで、これをフラスコに仕込み、70℃で12時間加熱し、25℃まで冷却して24時間熟成した後、炭酸ナトリウムを用いてこのエマルジョンのpHを7に調整し、4時間窒素ガスを吹き込んでから水蒸気蒸留して揮発性のシロキサンを留去し、次にイオン交換水を加えて不揮発分を45%に調整したところ、メタクリル基を0.1モル%含有するポリシロキサンのエマルジョンが得られた（以下これをE-1と略記する）。

【0066】

また、表1に示すようにシロキサンの種類、量及び熟成条件を変えた他は、E-1と同様の方法でポリシロキサンエマルジョンE-2～E-7を得た。

【0067】

【表1】

ポリシロキサンエマルジョンNo.		E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7
(括 弧 付 キ ロ ジ ン)	オクタメチルシクロテトラシロキサン	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
	メタクリロキシプロピルメチルシロキサン	3.8	19					
	アクリロキシプロピルメチルシロキサン			3.5	35			
	メルカブトプロピルメチルシロキサン					48.2		
	ビニルメチルシロキサン						17.2	34.4
熟成条件		25°C × 24 時間	15°C × 72 時間	10°C × 72 時間	10°C × 72 時間	10°C × 72 時間	10°C × 72 時間	10°C × 72 時間

【0068】

〈共重合エマルジョン〉

攪拌機、コンデンサー、温度計及び窒素ガス導入口を備えた2Lの三ッ口フラスコに、上記で得たエマルジョンE-1を333部（シロキサン分150部）とイオン交換水517部を仕込み、窒素ガス気流下に器内を30°Cに調整した後、t-ブチルヒドロパーオキサイド1.0部、L-アスコルビン酸0.5部、硫酸第一鉄7水和物0.002部を加え、次いで器内温を30°Cに保ちながら、ブチルアクリレート328.6部、アクリル酸10.5部、メタクリル酸5.3部の混合物、及びN-メチロールアクリルアミドの10%水溶液56部を3時間かけて滴下した。滴下終了後、更に1時間攪拌を続けて反応を完結させた。得られた共重合エマルジョン（以下これをP-1と略記）は固体分濃度39.2%、アクリル系単量体等のポリマー化物のガラス転移点計算値は-46°Cであった。

上記と同様にして、表2に示されるポリシロキサンエマルジョン及びアクリル系単量体等の種類、量で共重合し、エマルジョンP-2～P-13を得た。

【0069】

【表2】

共重合 エマルジョンNo.	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9	P-10	P-11	P-12	P-13
ポリシロキサン(部)	E-1	333 (150)				333 (150)				33.3 (15)	777 (350)		
	E-2		556 (250)										
	E-3			333 (150)	333 (150)								
	E-4					333 (150)							
	E-5						333 (150)						
	E-6							333 (150)					
	E-7								333 (150)				
アクリル系单量体等(部)	アクリル酸エチル			328.6									328.6
	アクリル酸ブチル	328.6	234.7		328.6	164.3	164.3	312.2	328.6	328.6	14.08	328.6	
	アクリル酸 2-エチルヘキシル					164.3	164.3						
	アクリル酸	10.5	7.5	10.5	10.5	10.5	10.5	15.8	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
	メタクリル酸	5.3	3.8	5.3	5.3	5.3	5.3		5.3	5.3	5.3	0.23	5.3
	N-メチロール アクリルアミド	5.6	4.0	2.1	5.6				5.6	5.6	5.6	0.24	5.6
	N-ブトキシメチル アクリルアミド					5.6	5.6						
	グリジル メタクリレート							5.6					
	2-ヒドロキシエチ ルメタクリレート			3.5									3.5
	スチレン							16.4					
小 計		350	250	350	350	350	350	350	350	350	15	350	350
ポリマー化物のガラス 転移点計算値 (°C)	-46	-46	-16	-46	-55	-55	-42	-46	-46	-46	-46	-46	-16

« () 内の数字はポリシロキサン分を表す »

【0070】

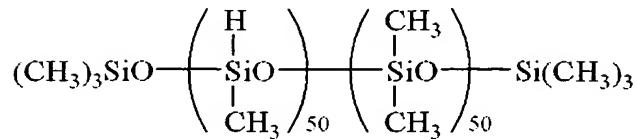
〈評価〉

共重合エマルジョンP-1～P-13について、表3に示す如き処理液を調製し、表面が清浄な磨き鋼板に、硬化後の膜厚が500 μm になるように塗工した。塗工後の加熱キュア条件は150°C/5分にて実施した。

【0071】

なお、表3中の架橋剤は、下記式

【化20】



【0072】

で示される粘度150mPa・sのメチルハイドロジエンポリシロキサン30部をポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル5部を用いてイオン交換水65部の中に乳化分散せしめたエマルジョンであり、また、触媒は、ジブチル錫ジラウレート30部をポリオキシエチレンアルキルエーテル3部を用いてイオン交換水67部中に乳化分散せしめたエマルジョンである。

【0073】

【表3】

例No.	実施例												比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4
配合成分(部)																
共重合エマルジョン	P-1	75								100						
	P-2		75													
	P-3			75												
	P-4				75						100					
	P-5					75										
	P-6						75									
	P-7							75								
	P-8								75							
	P-9									75		100				
	P-10												75			
	P-11													75		
	P-12														100	
	P-13															100
架橋剤	15	15	15	15	15	15	15	15	15				15	15		
触媒	10	10	10	10	10	10	10	10	10				10	10		
結果																
弾性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	×
柔軟性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	×
光沢の持続性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	×	○	×	×
耐水性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	×	×
水の接触角(°)	84	83	84	85	84	83	81	86	85	77	78	76	65	91	59	58
密着性	100	100	100	100	100	100	100	100	100	80	80	80	80	40	80	80
耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	×	○	×	×

《表中の部数は有効成分重量部を表す》

【0074】

〔評価試験方法〕

(弾性)

手触により下記基準で評価した。

○：反発性，ねじり復元性良好。

×：反発性，ねじり復元性不良。

(柔軟性)

手触により下記基準で評価した。

○：折り曲げ復元性良好。

×：折り曲げ復元性不良。

(光沢の持続性)

目視により下記基準で評価した。

○：1年間の屋外暴露後の試験片の光沢が未暴露と同様。

△：1年間の屋外暴露後の試験片の光沢が未暴露の試験片に比べて劣っている。

×：1年間の屋外暴露後の試験片に光沢がない。

(耐水性)

20℃の蒸留水に72時間浸漬した後の塗膜の状態を目視により下記基準で判定した。

○：塗膜の状態に変化なし。

△：塗膜の一部にフクレ、白化現象あり。

×：塗膜の全面にフクレ、白化現象あり。

(水の接触角)

協和界面科学社製接触角計C A-D型を用いて、塗膜上にイオン交換水滴下後30秒の接触角を測定した。

(密着性)

J I S K-5400の碁盤目試験により測定し、下記に示す観察で評価点を付けた。

100点：切り傷の1本ごとが細くて、切り傷の交点と正方形の1目1目が剥がれない。

80点：切り傷の交点にわずかな剥がれがあり、欠損部の面積は全正方形面積の10%未満。

60点：切り傷の両側と交点に剥がれがあり、欠損部の面積は全正方形面積の20%未満。

40点：切り傷による剥がれの幅が広く、欠損部の面積は全正方形面積の40%未満。

20点：切り傷による剥がれの幅が広く、欠損部の面積は全正方形面積の60%未満。

0点：剥がれの面積は、全正方形面積の60%以上。

(耐熱性)

乾燥機中で100℃×48時間熱処理して塗膜の変色を目視により観察し、下記基準で評価した。

○：熱変色なし。

△：熱変色若干あり。

×：熱変色が著しい。

【発明の効果】

本発明の建材用エマルジョン組成物は、弹性及び柔軟性に富み、耐候性、耐水性、撥水性、密着性、耐熱性に優れた被膜を形成し、長期間に亘ってその性能を保持することが可能であり、塗料、コーティング剤の基本材料に幅広く使用できる。更には、架橋剤及び架橋反応用触媒を配合することによって、より一層の弹性、柔軟性及び耐候性、耐水性、撥水性、耐熱性を向上させることが可能である。この特性により、本発明の建材用エマルジョン組成物は、実用的に極めて有利である。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 (1) ラジカル反応性基又はSH基を含む有機基を含有するオルガノポリシロキサンの1種又は2種以上：5～95重量部の水中油型エマルジョンに、

(2) アクリル系单量体及びメタクリル系单量体から選択される1種又は2種以上の单量体を(2)成分全量の70重量%以上含む单量体又は混合单量体：95～5重量部

を添加して前記オルガノポリシロキサンに(2)成分を乳化グラフト共重合させてなるグラフト共重合エマルジョンを主剤とする建材用エマルジョン組成物。

【効果】 本発明の建材用エマルジョン組成物は、弹性及び柔軟性に富み、耐候性、耐水性、撥水性、密着性、耐熱性に優れた被膜を形成し、長期間に亘ってその性能を保持することが可能であり、塗料、コーティング剤の基本材料に幅広く使用できる。

【選択図】 なし

特願2003-186205

出願人履歴情報

識別番号 [000226666]

1. 変更年月日 1990年 8月13日

[変更理由] 新規登録

住所 福井県武生市北府2丁目17番33号
氏名 日信化学工業株式会社